有机半导体激发态的量子调控

高琨, 秦伟, 郝晓涛*, 解士杰*

山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100

* 联系人, E-mail: haoxt@sdu.edu.cn; xsj@sdu.edu.cn

2020-12-04 收稿, 2021-01-27 修回, 2021-02-01 接受, 2021-02-02 网络版发表

国家自然科学基金(11974212, 61631166001, 11774203, 11674195)和山东省自然科学基金(ZR2019ZD43)资助

摘要 有机半导体激发态具有多样性和独特性, 这使得有机器件呈现出丰富而特有的物理现象. 从根本来说, 有机器件的功能过程与这些激发态的动力学演化密切相关, 包括产生、弛豫、输运、复合及相互转化等. 目前, 多种有机器件虽已被研制成功, 但其功能机制中仍有许多未解之谜, 其中激发态研究是重中之重, 是有机半导体物理及器件研究的重心. 多年来, 我们基于有机半导体激发态独特的性质、相互作用及界面过程, 围绕其功能器件中的关键科学问题, 通过实验和理论相结合的手段, 对其内部激发态的量子效应和调控开展了多尺度的深入研究. 本文将结合相关研究背景对我们在有机光伏效应和有机自旋效应两方面的一些典型工作做简要介绍.

关键词 有机半导体, 激发态, 光电器件, 自旋效应, 多场调控, 手性结构

有机半导体由具有 π -共轭结构的有机分子通过范德瓦尔斯力相互耦合而成. 不同于传统的硅基等无机半导体, 有机半导体的核心元素为碳原子, 它们通过 sp 或 sp^2 等杂化方式成键, 首先构成有机分子. 分子内相邻碳原子之间通过参与杂化的 σ 电子形成共价键, 未参与杂化的 π 电子可在碳原子之间相互交叠, 形成共轭 π 键. 其中, 形成共轭结构的 π 电子为自由电子, 它们可在分子共轭结构区域内离域, 使分子具备导电性. 另一方面, 派尔斯不稳定性导致有机分子内相邻碳原子之间发生聚化, 因此, 有机分子在基态时一般呈现半导体性质^[1]. 通过掺杂可使有机分子的导电能力大幅度提升, 成为良导体^[2].

有机分子结合时, 分子的尺度和构型决定了固体的微纳形貌和功能性质, 按分子尺度可分为有机小分子和高分子. 有机小分子尺度较小, 常见如 Alq_3 、Ru-brene、ITIC和Y6等. 有机小分子倾向于形成平面构型, 这可以减弱分子内相邻碳原子聚化. 因此, 有机小分子

结合在一起时, 易形成有序结构的分子层, 分子层之间再有序地堆砌在一起形成有机分子晶体. 有机分子晶体中的分子通过 π - π 堆叠, 载流子可以在相邻分子之间跃迁, 使整个晶体具有导电性^[3]. 有机高分子尺度较大, 一般具有准一维的链状结构, 常见如polyacetylene、polythiophene、poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV)等均聚物和 $[(PPV)_x(DMPPV)_y]_n$ 等共聚物. 它们结合成固体时, 通常相互纠缠在一起形成无序结构, 最典型的是有机共轭聚合物薄膜. 在聚合物薄膜内, 载流子主要沿分子链输运, 也可以通过分子链之间的弱耦合在链间运动, 使整体具备导电性^[4,5].

自有机半导体的导电性被发现以来, 其光电特性和磁特性相继引起人们极大的兴趣. 有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)、有机太阳能电池(organic solar cell, OSC)和有机自旋阀等有机器件相继研制成功. 目前, OLED已应用于照明和平面显示等领域, 蓝光材料和效率滚降等问题的解决必将使其成为

引用格式: 高琨, 秦伟, 郝晓涛, 等. 有机半导体激发态的量子调控. 科学通报, 2021, 66: 1983–1997

Gao K, Qin W, Hao X T, et al. Excited state quantum modulations in organic semiconductors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1983–1997, doi: 10.1360/TB-2020-1545

最具竞争力的平板发光及显示技术之一。同时, OSC发展迅速, 单节器件光电转换效率已突破17%^[6]。此外, 有机半导体在自旋电子学中也体现出了较好的应用前景, 有机磁电阻、激发铁磁性、自旋流和手性自旋效应等相继被报道。与传统的无机器件相比, 有机器件具有质量轻、制备简单、柔性可折叠、功能性易调制等特点。因此, 有机半导体物理和器件成为世界各国都密切关注的热点研究方向。从学科发展的角度, 它推动了跨越物理、化学、材料、生物和信息学科的交叉发展, 并已形成一门崭新学科——有机(自旋)电子学。

1 有机半导体激发态的基本图像

有机分子除具有共轭 π 电子结构外, 还具有强的电子-晶格(电子-声子)相互作用, 这导致有机分子内电子的掺杂(电激发)同时诱导晶格畸变, 电子随即被束缚在畸变的晶格势场中, 形成空间局域的具有“自陷”性的电子-晶格耦合态。研究表明, 有机半导体中的载流子不再是传统的电子或空穴, 而是带有内部晶格结构的孤子、极化子和双极化子等, 具有显著的空间局域性^[1]。这导致有机半导体内载流子的迁移率较低, 聚合物薄膜早期报道值一般为 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 目前已达到 $1 \sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而有机分子晶体在室温下已突破 $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

有机分子受到光激发形成的激发态同样具有“自陷性”, 这导致激发态内的电子-空穴除库仑吸引外, 还受到局域晶格势场的束缚。对于电子结构均匀的有机分子(如PPV), 电子-空穴空间完全重叠, 形成Frenkel激子和双激子^[7]。有机分子内激子的束缚能可高达 $0.2 \sim 1.0 \text{ eV}$, 远高于室温热能。对于电子结构非均匀的有机分子(如ITIC)或不同分子构成的异质界面(如电子给体(D)/受体(A)界面), 激发态内的电子-空穴会出现自发电荷转移(偶极效应), 形成电荷转移型激子或电荷转移(charge transfer, CT)态^[8]。尽管偶极效应可有效降低CT态内电子-空穴的束缚势垒, 但其束缚能仍可达到 0.1 eV 。此外, 有机分子内的极化子也可吸收光子, 激发至高能态, 形成所谓的“三子”^[9,10]。无外电场时, 有机半导体内的激发态相对稳定, 一般通过辐射或非辐射的方式退激发至基态, 寿命可达100 ps以上。实际有机器件中, 电场具有重要的调控作用。研究表明, 激子和双激子等激发态在强电场驱动下可实现长程电荷分离^[11], 在弱场下则会发生极化。特别是, 双激子和“三子”在外电场下呈现奇异的反向极化特征, 这为开发超快过程

的光控分子开关器件提供了基础^[10,12]。

如果把电子自旋考虑进来, 有机半导体内的激发态又将有不同的自旋组态, 这可由表1中激发态丰富的电荷-自旋关系体现。孤子呈现相反的电荷-自旋关系, 即带电孤子($S^{\pm}$)不携带自旋, 而中性孤子(S^0)携带自旋 $\pm\hbar/2$, 这与传统的电子和空穴载流子显然不同。极化子($P^{\pm}$)和三子($\text{Trion}^{\pm}$)携带自旋 $\pm\hbar/2$, 而双极化子($\text{BP}^{2\pm}$)由于同时束缚了两个电子或空穴, 无自旋。激子和双激子是有机半导体内的中性激发态, 它们也具有丰富的自旋属性。激子的自旋组态包括自旋单重态和自旋三重态。根据量子力学, 只有单重态激子(singlet exciton, SE)能以辐射方式失活回到基态, 并伴随光子发射现象, 称为荧光。而对于三重态激子(triplet exciton, TE), 它向基态的直接跃迁是自旋禁阻的, 只能以非辐射(或热耗散)的路径衰减而不发光。

2 有机光伏效应

有机半导体的功能性研究最初是从其导电特性展开, 典型应用如有机场效应晶体管。进入20世纪90年代后, 其光电特性的基础和应用研究开始吸引了众多研究者的兴趣, 包括有机发光、有机光伏、有机激光、有机存储和有机传感等。OLED是有机光电器件应用的典型代表, 具有“金属阴极/有机发光层/透明阳极”的三明治结构, 其功能过程包括电荷注入、电荷传输和激子复合发光。多年来, 提高OLED的发光效率一直是该领域研究的热点, 而核心问题是如何提高激子的利用率。基于此, 配合物磷光、三重态-三重态激子湮灭、局域杂化及电荷转移激发态^[13]、热活化延迟荧光^[14]和高效双线态自由基发光^[15]等多种高激子利用率方式相

表1 有机半导体激发态的电荷-自旋关系

Table 1 Charge-spin relationship of different excited states in organic semiconductors

激发态	电荷(e)	自旋($\hbar$)
中性孤子(S^0)	0	$\pm 1/2$
带电孤子($S^{\pm}$)	± 1	0
极化子($P^{\pm}$)	± 1	$\pm 1/2$
双极化子($\text{BP}^{2\pm}$)	± 2	0
单重态激子(SE)	0	0
三重态激子(TE)	0	± 1
双激子	0	0
三子($\text{Trion}^{\pm}$)	± 1	$\pm 1/2$

继被提出和应用。我们基于有机发光过程中的基础性问题,对激发态相关的动力学过程进行了研究,包括电荷注入、复合、载流子散射及激子分布的调控等^[16~18],这对于提高有机发光效率和光电调控具有重要意义。

OSC是有机光电器件应用的另一个典型代表。与硅基等传统的无机太阳能电池和钙钛矿有机/无机杂化太阳能电池相比,OSC具有质轻、价廉、柔性、可用湿法成膜的廉价大面积制造技术等优点。类似于OLED,OSC也具有三明治式结构,其光伏层一般设计为D/A体异质结构。给体材料多为高分子聚合物,受体材料则主要为富勒烯衍生物或非富勒烯有机小分子。当给体或受体材料内光激发产生的激子输运至D/A界面,便可在界面势差诱导的驱动力作用下实现长程电荷分离,这可称为由激子理论主导的光伏过程^[19]。总体而言,激子理论可以很好地解释为何体异质结器件比单层和双层平面异质结器件光伏性能更高,以及体异质结器件光伏性能为何对D/A相分离的形貌非常敏感等问题。尽管如此,有机光伏过程中一些基本的物理问题仍需进一步澄清。特别是,随着飞秒超快技术和瞬态探测技术的发展,一些最新的实验现象对激子理论形成了新的挑战。当前有机光伏研究一方面需要我们优化和控制有机光伏层微纳形态,另一方面需要我们从微观量子动力学的角度对有机光伏过程及机制进行揭示。基于此,我们分别从实验和理论的角度,围绕有机光伏中激发态相关的微观量子动力学和调控机制开展了系列研究。

2.1 微纳形态调控

有机光伏层的凝聚态特性是影响器件性能的关键因素,而这些特性是由共混薄膜多尺度微观结构(结晶程度、相分布和分子取向等)决定的。另外,活性层中D/A体异质结界面形貌结构(如不同相之间的共混互溶性、区域尺寸分布、相纯度、界面间距和材料规整度等)也是影响激子解离和复合效率至关重要的因素^[20~22]。实验上,可通过诱导相分离、微相构筑、界面调控、多组分掺杂等手段调控体异质结界面在纳米量级上的微观结构,从而确定其纳米到亚微米量级空间尺度上薄膜的不均匀性。基于此,我们研究了光伏层微纳结构对电子(空穴)传输动力学的影响,揭示了界面电子结构和激发态特性的调控机制,进而提高了界面电荷分离和较长渗流通道中的电荷转移效率,并获得了

高效电子输运特性,最终实现了高性能器件的制备。

2.1.1 溶剂添加剂调控

溶剂添加剂可以对有机光伏层的微纳结构进行有效调控,具有处理工艺简单、可以与卷对卷打印等溶液处理技术相结合的优势。通常,溶剂添加剂的选择需要同时满足三个条件:(1)沸点比主溶剂沸点高;(2)可以选择性地溶解给、受体材料中的一种;(3)可以与主溶剂有效互溶。

溶剂添加剂对活性层的形貌调控具有普适性,但是作用机理却有所不同。我们系统研究了DIO对氯苯溶液中PTB7:PCBM体系微纳结构产生的影响^[20]。PTB7:PCBM从液态到固态的演化过程研究表明,DIO选择性地优先溶解PCBM,使PCBM聚集体得到有效分散。DIO具有较高的沸点,在溶剂挥发过程中,PTB7先于PCBM固化形成网络矩阵,而PCBM分子在固化前可在PTB7矩阵中充分扩散,在薄膜中诱导形成连续的传输通道,提升电荷的传输效率。同时,PTB7网络矩阵也限制了PCBM形成更大尺寸的聚集体,进而增大了两相之间的接触面积,有利于提高界面激子解离效率。此外,DIO还可以调控共混薄膜中PTB7和PCBM在垂直方向上的相分布。在未添加DIO时,溶液中存在大量PCBM聚集体,较难浸润到PTB7网络矩阵中,故而形成尺寸较大的颗粒沉积在薄膜底部,使共混薄膜上半部分PTB7富集,而下半部分PCBM富集,如图1(a)。该结论利用X射线光电子能谱技术(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对薄膜上下表面进行成分分析得到了明确验证^[20]。在溶液中添加DIO之后,形成的聚合物网络会限制PCBM进一步聚集成过大颗粒,从而促进给、受体材料在垂直方向均匀的相分布,如图1(b)。这一差别可通过对比DIO处理前后的倒置结构和正置结构器件的各项光伏参数进一步证实。未经DIO处理时,倒置结构器件的各项参数都明显优于正置结构器件,这主要源于倒置结构中PTB7在薄膜顶部富集,有利于空穴在阳极的收集,而PCBM在薄膜底部聚集,有利于电子在阴极的收集。经DIO处理之后,两种结构器件表现出类似的光伏参数,证明PTB7和PCBM在活性层的垂直方向呈现均匀分布。

2.1.2 氧化石墨烯调控

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为石墨烯的氧化产物,具有高分散性、强反应活性、能带结构可调等独特的性质。在有机光伏器件中,将GO作为第三组分掺入光伏层中,可以对异质结共混薄膜的分子取向

图1 (网络版彩色)PTB7:PCBM由液态向固态的演化过程。(a) 未经DIO处理;(b) 经DIO处理。Reproduced with permission from Ref. [20]. Copyright (2015), Elsevier Inc
Figure 1 (Color online) Schematic representation of the structural evolution from solution state to final morphology of the PTB7:PCBM blend films: Prepared without DIO (a) and with DIO (b). Reproduced with permission from Ref. [20]. Copyright (2015), Elsevier Inc

向、结晶性、相分布等性质进行有效调控,并制备出高效率的有机光伏器件。

利用基于溶剂挥发的聚合物P3HT辅助的GO相转移法,P3HT分子可以在邻二氯苯(DCB)中与GO的 sp^2 共轭区域形成 π - π 相互作用,并有效附着在GO表面,从而获得P3HT中 π - π 作用修饰的氧化石墨烯(P-GO)^[23]。P-GO在DCB中具有良好的分散性,可与P3HT实现共混互溶。如图2所示,将P-GO掺入P3HT:PCBM体系中不仅可促进薄膜的相分离,得到更加优化的形态结构,而且可增强PCBM聚集体的结晶性,提高其电子传输能力。此外,经P-GO掺入后,P3HT:PCBM体系在垂直方向上可形成连续贯穿的传输通道,有利于增强共混薄

膜中电子(空穴)载流子的传输能力。器件结果表明,基于P-GO掺入的P3HT:PCBM有机光伏器件光电转换效率相比于其本征器件提高了接近18%。

进一步研究发现,小尺寸的DDAB-sGO掺入到PTB7:PC₇₁BM体系中,也可以优化共混薄膜的结晶度和相分布^[21]。这种微纳结构调控有效促进了D/A界面的激子解离,抑制了双分子复合,同时加强了垂直方向电荷传输,使有机光伏器件的光电转换效率提升了12%。此外,我们将功能化的P-GO掺入PTB7:PC₇₁BM活性层中,GIWAXS测试分析显示,这可以降低PTB7分子间堆积间距,增大分子链相干长度,从而优化共混薄膜相分布,实现更高效率的激子解离。同时,这可以抑制活性层中的双分子复合,使载流子传输更为平衡。特别是,在大厚度活性层器件中,P-GO的掺入使光伏性能对活性层厚度敏感度降低,相应器件的光电转换效率提升了34%^[24]。

2.2 三元协同作用机制

有机光伏器件的三元策略主要是通过通过在D/A体异质结中添加第三组分来改善活性层的光伏特性,其制备工艺简单,是提升OSC光伏性能的有效方法。但是,第三组分的引入会使活性层形貌变得复杂,并可能引入新的物理过程和机制。针对多元有机光伏体系中各组分材料兼容性较差的问题,我们发展了一系列诱导相分离的方法,通过优化多元体系不同组分之间的互溶性,实现界面相分布的精确调控,提高了界面激子解离率。在三元体系中,通常多个效应可以协同工作,例如共振能量转移、能级级联效应、光谱拓展等多种物理效应的协同作用机制^[22]。

2.2.1 相分布优化

在PTB7-Th:PC₇₁BM体系中,添加PCDTBT作为第

图2 (网络版彩色)P-GO掺入的P3HT:PCBM共混薄膜的结构模型示意图。Reproduced with permission from Ref. [23]. Copyright (2017), Elsevier Inc
Figure 2 (Color online) Illustration about the structural change of P3HT:PCBM blend film after P-GO incorporation. Reproduced with permission from Ref. [23]. Copyright (2017), Elsevier Inc

三组分会引入共振能量转移效应。但是, PCDTBT在表面能驱动下会破坏活性层形貌, 导致器件性能下降。我们利用后溶剂浸润处理方法优化活性层, 使PTB7-Th和PCDTBT两种给体聚合物的形貌更加兼容, 增强了给体分子间 π - π 相互作用, 提高了材料的互溶性。进一步研究发现, 优化后的三元体系微纳结构有利于促进能量转移和空穴的高效传输, 进而提升器件的光伏性能^[25]。在具有大厚度活性层(290 nm)的三元器件中, 该方法还可以有效改善活性层形貌平整度、优化双给体分子间的分子排列方式、调控给受体垂直相分离, 使各组分分布更加均匀。这些形态结构的调控和优化不仅促进了激子解离, 而且有利于连续网状互穿通道的形成, 并提高电荷传输效率, 最终后溶剂浸润处理的大厚度光伏器件可获得较高的光电转换效率。

将富勒烯衍生物PC₇₁BM作为第三组分引入到非富勒烯PBDB-T:ITIC体系中, 可使PBDB-T和ITIC在体异质结上部和下部分别富集, 并使它们各自结晶性增强, 而PC₇₁BM则主要分布于下部区域。可见, 采用此种策略可以对活性层的垂直相分布进行调控, PBDB-T、

ITIC和PC₇₁BM新的分布状态改善了电荷输运和收集能力, 并有效抑制了电荷复合。最终, 三元器件获得了较大的短路电流和填充因子, 光电转换效率从9.6%提升到11.0%^[26]。

2.2.2 能量转移和能级级联协同效应

在基于P3HT:PCBM体系的有机光电探测器中掺入PTB7, 可以拓宽光谱响应范围, 提升器件开关比^[27]。PTB7的能级结构使其在P3HT与PCBM之间起到能级级联的作用, 从而促进电荷转移; 同时, PTB7的吸收谱和P3HT的发光谱交叠为二者形成能量共振转移提供了可能, 为光电流的提高提供了新通道。研究表明, PTB7的引入有利于促进激子解离和能量转移, 进而提高器件性能。同样, 在P3HT:PCBM体系中引入有机小分子给体材料 p -DTS(FBTTH₂)₂作为第三组分, 可以提高器件光电转换效率^[28], 如图3(a)。 p -DTS(FBTTH₂)₂与P3HT和PCBM能级匹配可以形成能级级联效应, 同时增强并拓宽了主体系的吸收谱。此外, P3HT的发光谱和 p -DTS(FBTTH₂)₂的吸收谱交叠进而产生能量转移效应。通过形貌和光学表征结果综合分析, 可以推断少量

图3 (网络版彩色)(a) 三元有机光伏体系中的能级级联与能量转移效应协同作用机制。Reproduced with permission from Ref. [28]. Copyright (2016), American Chemical Society; (b) 非富勒烯三元有机光伏体系中的双能量转移机制。Reproduced with permission from Ref. [29]. Copyright (2017), The Royal Society of Chemistry

Figure 3 (Color online) (a) Synergistic mechanism of energy level cascade and energy transfer effect in ternary organic photovoltaic system. Reproduced with permission from Ref. [28]. Copyright (2016), American Chemical Society. (b) Dual Förster resonance energy transfer mechanism in non-fullerene ternary organic photovoltaic system. Reproduced with permission from Ref. [29]. Copyright (2017), The Royal Society of Chemistry

掺入的 p -DTS(FBTTH₂)₂主要分布在P3HT和PCBM的界面处. 这种相分布可以提高电荷和能量转移的协同效应, 大幅度提升器件性能. 如添加15wt% p -DTS(FBTTH₂)₂到P3HT:PCBM体系中, 可使器件光电转换效率提升24%.

选取合适的第三组分材料, 可以将双能量转移效应引入到有机光伏体系中, 如图3(b). 在PTB7-Th:ITIC的主体系中, 引入聚合物给体PCDTBT作为第三组分, 发现它可以均匀分布在PTB7-Th和ITIC的相中. 同时, PCDTBT的发光谱与PTB7-Th及ITIC的吸收谱均有交叠, 提供了双能量转移通道. 均匀的相分布状态可使PCDTBT与PTB7-Th和ITIC都有有效的界面接触, 保证了双能量转移效应的发生, 实现了光电流的有效提升. 另外, PCDTBT对主体系的微观形貌具有优化作用, 尽管使主体系的 π - π 堆积相干长度减小, 但却使堆积层间距更加紧凑, 有利于提升电荷传输性能. 基于此, 在PTB7-Th:ITIC体系中掺入30wt% PCDTBT, 可使器件光电转换效率提升15%^[29].

2.3 光激发动力学

实验上, 我们侧重于通过优化有机光伏层的微纳形态调控激发态相关的过程, 进而实现器件性能的提升. 为了对激发态调控相关的过程和机制进行深入研究, 我们基于微观量子动力学的方法, 对有机体系内光激发动力学和界面电荷分离动力学进行了理论研究.

2005年前后, Hendry等人^[30]和Virgili等人^[31]分别研究了高分子聚合物薄膜和溶液中的初始光激发行为, 并证实有机单组分材料中的初始光激发态只能是电子-空穴的束缚态, 包括激子和某些高能激发态(热激子), 而自由的电荷载流子只能间接来源于热激子的解离. 为了澄清这些激发态的产率与光激发脉冲的定量关系, 并在此基础上进一步研究影响这些激发态产率的因素, 我们采用非绝热量子动力学, 通过对PPV分子施加光场, 研究了有机分子的光激发动力学, 得到了不同光激发能量($\hbar\omega$)下的产物, 包括激子、双激子和热激子^[7]. 在此基础上, 我们进一步研究了光激发对热激子产率的影响, 发现光激发强度较低时, 其产率随光激发强度呈现出明显的超线性增加趋势, 这与实验推论相一致. 另外, 基于双激子反向极化和较高的辐射量子效率等特性, 我们也研究了光激发强度对双激子产率的影响, 发现存在临界光激发强度, 高于此值时, 双激子产率将超过激子^[32].

2012年, Kaake等人^[33]率先通过瞬态光致吸收光谱指出, 在某些高效的有机光伏体系内, 有高达70%的电荷可在100 fs内实现分离, 这是传统激子理论无法解释的. 一个可能的解释是光激发直接发生在D/A界面解释. 有机体异质结构存在大量D/A界面, 光激发可直接导致D/A分子之间的电荷转移. 由于这种激发模式的激发能小于给体和受体能隙, 称之为亚带隙(below-gap)激发. 基于此, 我们通过理论构造D/A界面(图4(a)), 研究了D/A界面的光激发动力学^[34]. 通过仔细比较给体、受体和D/A界面的电子受激跃迁几率随光激发能量的变化(图4(b), (c)), 我们发现, 在给(受)体光学能隙下可以存在两种不同模式的电子受激跃迁. 带边电子态电子占据数随时间的演化及D/A界面电荷转移动力学进一步表明, 亚带隙低能跃迁来源于“冷”CT吸收($\varepsilon_D^1 \rightarrow \varepsilon_A^{1*}$), 而高能跃迁来自“热”CT吸收($\varepsilon_D^2 \rightarrow \varepsilon_A^{2*}$). 另外, 我们研究了界面结构和光激发条件等因素对CT吸收的影响, 阐明了提高界面CT吸收效率和调节吸收位置的有效途径. 这些发现对于理解亚带隙激发态和认

图4 (网络版彩色)D/A界面光激发动力学. (a) D/A界面模型结构示意图. 给体(b)、受体(c)和D/A界面(d)电子受激跃迁几率 P 随光激发能量 $\hbar\omega$ 的变化. Reproduced with permission from Ref. [34]. Copyright (2020), The Optical Society

Figure 4 (Color online) The photoexcited dynamics of a D/A interface. (a) Illustration about the model structure of a D/A interface. Dependence of the electron transition probability P on the photoexciting energy $\hbar\omega$ in donor (b), acceptor (c), and their D/A interface (d). Reproduced with permission from Ref. [34]. Copyright (2020), The Optical Society

识它们在有机光伏过程中的作用都具有重要意义。

2.4 界面电荷分离动力学

一直以来, OSC内D/A界面CT态长程电荷分离的机制一直存在争议, 目前的认识主要基于“热”CT态和“冷”CT态主导的长程电荷分离过程. 关于“冷”CT态主导的电荷分离过程, 核心问题是“冷”CT态内的正负电荷是如何克服束缚势垒实现长程分离的? 目前已经有很多相关研究, 并提出了几种可能的贡献, 如局部高载流子迁移率诱导的电荷分离、电荷在给(受)体分子或D/A界面的离域效应、界面无序导致的熵增益等. 我们首次提出了器件内存在三种非均匀场的驱动机制.

2.4.1 非均匀电场机制

有机光伏层内, 特别是D/A界面附近, 由于缺陷和无序普遍存在, 它们都会导致电荷被俘获, 形成局域的非均匀电场. 另外, 通过掺杂向电添加剂, 可以人为地调控局域电场的分布. 基于此, 我们假定在D/A界面附近捕获了一个点电荷, 此电荷沿界面方向将诱导非均匀电场(图5(a))^[35]. 通过采用物理建模结合非绝热的量子动力学方法, 理论模拟了非均匀电场驱动的“冷”CT态电荷分离动力学. 发现“冷”CT态初始产生在强电场区域时, 将直接分离成自由电荷; 在弱电场区域, “冷”CT态将沿D/A界面超快输运至强电场区域, 继而实现电荷分离. 另外, 我们重点揭示了“冷”CT态在非

图 5 (网络版彩色)有机光伏体系内禀存在的非均匀电场(a)、非均匀分子排列构型场(b)、非均匀温度场(c)驱动的电离分离动力学. (a) Reproduced with permission from Ref. [35]. Copyright (2018), American Chemical Society. (b) Reproduced with permission from Ref. [36]. Copyright (2019), American Chemical Society. (c) Reproduced with permission from Ref. [37]. Copyright (2019), American Chemical Society

Figure 5 (Color online) Charge separation dynamics in organic photovoltaic systems driven by the intrinsic nonuniform electric field (a), molecular packing field (b), and thermal field (c). (a) Reproduced with permission from Ref. [35]. Copyright (2018), American Chemical Society. (b) Reproduced with permission from Ref. [36]. Copyright (2019), American Chemical Society; (c) Reproduced with permission from Ref. [37]. Copyright (2019), American Chemical Society

均匀电场驱动下超快输运的机制,即“冷”CT态内束缚的正负电荷所处电场强度不等,这将诱导作用在“冷”CT态整体的静电场力。

2.4.2 非均匀分子排列机制

D/A体异质结构的有机光伏层通常包含三相:给体聚合物纯净相、受体小分子纯净相、D/A分子层次的交叉混合相。考虑到混合相内的聚合物分子会被小分子分隔开,分子间距较大,因此由混合相向聚合物纯净相的过渡区存在聚合物分子的非均匀排列,如图5(b)^[36]。简单起见,我们假定聚合物分子间的距离沿分子链方向线性减小,理论研究了聚合物分子非均匀排列诱导的“冷”CT态界面电荷分离动力学,发现电荷态沿分子链方向的产生能梯度会诱导电荷输运的驱动力,从而驱动“冷”CT态超快电荷分离。电荷分离过程包括两个阶段:“冷”CT态内正电荷沿垂直给体分子链方向的“离域阶段”和正电荷沿给体分子链方向的“输运阶段”。电荷能否分离取决于构型场诱导的驱动力能否克服“冷”CT态内电子-空穴的束缚势垒。

2.4.3 非均匀温度场机制

在D/A体异质结构中,伴随着激子扩散、电荷转移以及电荷分离,晶格弛豫导致热耗散,加之复杂分子形貌等因素,活性层中存在非均匀温度分布。我们通过理论模拟沿聚合物分子链线性分布的温度场,发现非均匀温度场可以辅助激子扩散至高温区,降低激子的束缚能,如图5(c)^[37]。当考虑混合相时,即使温度分布均匀,由于给、受体材料性质的差异,如带阶、弹性能等,给、受体材料对温度的响应存在差异,等效于在混合相中产生一个非均匀温度场。我们通过理论研究温度效应对界面电荷转移及电荷分离过程的影响,发现在低温区,电荷转移过程主要由分子间隧穿主导;在高温区,电荷转移主要通过热辅助^[38];主要机制是给、受体材料对温度响应的差异提供电荷转移的驱动力,增大给、受体弹性能比,有利于发生电荷转移。

3 有机自旋效应

进入21世纪以来,人们开始关注有机半导体的自旋相关性质,并很快融合有机电子学和自旋电子学,形成了一门新的前沿交叉学科——有机自旋电子学。很多新的现象被陆续揭示,涉及自旋注入和输运、有机磁电阻效应、激发铁磁性、有机手性自旋效应和自旋流等。这里,我们将围绕有机分子及其器件中的这些自旋现象展开简要介绍。

3.1 有机自旋注入与输运

与无机半导体相比,有机半导体材料中的自旋-轨道相互作用和超精细相互作用较弱,因此自旋扩散距离较长,是自旋输运的优选材料。同时,有机材料独特的“软性”使其在器件设计中能与电极形成良好的界面接触,受晶格匹配的影响较小。选择半金属庞磁电阻(colossal magnetoresistance, CMR)材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)作为电极材料、齐分子聚合物六噻吩(T_6)作为有机中间层,已设计LSMO/ T_6 /LSMO有机器件^[39]。在该器件内实现了有机半导体的自旋注入和输运,并发现在合适的电极宽度和有机层厚度范围内,可以观测到明显的负磁电阻。此外,使用有机小分子 Alq_3 作为中间层,已制备LSMO/ Alq_3 /Co有机自旋阀器件^[40]。铁磁电极的矫顽场差异使外加磁场可以调节两铁磁层平行或反平行磁化,实验上获得了低温下40%的负磁电阻,但在室温下,该器件的磁阻消失。进一步实验研究发现,高分子内的自旋扩散距离更长,因此高分子自旋阀的磁阻效应比小分子更显著,并在室温下观察到了高分子器件中1%的磁电阻。进一步研究通过将绝缘层 Al_2O_3 插入 Alq_3 和Co之间,阻止了电极和有机层之间的扩散和反应,在小分子自旋阀内也实现了室温磁电阻效应^[41]。

随着有机自旋器件工艺的不断进展,有机自旋注入与输运的理论研究也逐步展开。在自旋电子学中,涉及多种自旋相关的相互作用:电子-电子相互作用、Zeeman相互作用、自旋-轨道相互作用、海森堡相互作用和超精细相互作用,这些相互作用将导致自旋翻转和弛豫。从经典理论出发,“二流体”模型可以简单地理解有机自旋注入和输运。当自旋散射长度远小于电子散射长度时,可以认为自旋向上和向下的电子在系统内是独立传播的,并且传导电子受到的散射强度与铁磁层的自旋有关。我们将“二流体”模型延伸至有机体系,指出有机输运层存在自旋向上的极化子、自旋向下的极化子和不带自旋的双极化子三个载流子通道。从自旋扩散方程和欧姆定律以及相应的边界条件出发,发现有机半导体中的自旋输运受自旋反转效应和极化子与双极化子之间的转化两个因素的共同影响^[42,43]。从量子理论出发,考虑界面耦合、电子结构和电子跃迁过程可以进一步拟合磁电阻。

3.2 有机磁场效应

在有机半导体材料中,外加磁场能够显著影响体

系的光电特性,称为磁场效应.实验上陆续报道了磁场对有机体系光电流强度和发光效率的调控. Kalinowski 等人^[44]实验发现, Alq_3 小分子发光器件在300 mT的外磁场作用下发光效率能够提升5%. 随后, Nguyen等人^[45]基于聚合物DOO-PPV的有机发光二极管研究了电致发光的磁场效应,特别是,通过比较氢和氧化的DOO-PPV器件,发现超精细相互作用对有机磁场效应具有重要意义.从理论的角度,我们指出外加磁场可以影响激发态形成过程中电子-空穴对的自旋组态以及单重态和三重态之间的转换,从而有效调控激发态的单-三重态比例^[46,47].由于单重态和三重态对激发态解离和激发态-电荷反应等过程具有不同的贡献,因此磁场可以调控有机体系的光电特性.基于此,我们建立了极化子、双极化子以及极化子对之间相互转换的动力学方程,研究了有机磁电导(magnetoconductance, MC)效应^[46].通过考虑极化子受到氢原子核的超精细作用,探讨了自旋平行的极化子对和自旋反平行的极化子对之间的转换率,转换率与超精细场和外界磁场紧密相关.研究发现,外界磁场通过增加双极化子的比率来实现器件整体电导率的降低.此外,在双极性器件模型建立的过程中,我们考虑了极化子对之间的交换相互作用^[47],并由此解释了MC在弱磁场下出现正负交替现象的原因,如图6所示.

3.3 有机激发铁磁性

1987年, Korshak等人^[48]首次制备了有机铁磁材料 poly-BIPO, 并指出其铁磁性源于聚合物侧链含有的不成对电子所导致的开壳结构.自此,有机材料的铁磁性和多铁性逐渐引起人们的关注.目前,通过超分子设计和自组装可以建立有机电荷转移网络,促进偶极子和自旋的同时有序,实现有机铁磁性和铁电性.2009年, Giovannetti等人^[49]基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算和建模研究了电荷转移盐TTF-CA有机分子晶体,发现TTF电子至CA的自发跃迁可产生电偶极矩和反铁磁耦合. Kagawa等人^[50]的计算结果表明,由于自旋-晶格相互作用,一维有机电荷转移系统TTF-BA在53 K以下呈现铁磁性. Allemand等人^[51]和Lappas等人^[52]设计了居里温度16.1 K以下具有自发磁化的电荷转移复合物TDAE: C_{60} ,其中TDAE作为给体, C_{60} 作为受体,其极化的自旋位于受体 C_{60} 上.

实验上,我们与Ren和Wuttig^[53]、Qin等人^[54,55]通过在P3HT纳米线晶体(nw-P3HT)中掺杂电子受体(C_{60} 及

图6 (网络版彩色)双极性器件中外磁场对有机半导体电导的调控. (a) 弱磁场(~ 1 mT)作用下的磁电导变化, $\text{MC}=[\text{MC}(B)-\text{MC}(0)]/\text{MC}(0)$; (b) 磁场作用下的磁电导变化. Reproduced with permission from Ref. [47]. Copyright (2015), Elsevier Inc

Figure 6 (Color online) Magnetic field dependent MC in organic semiconducting bipolar devices. (a) MC, $\text{MC}=[\text{MC}(B)-\text{MC}(0)]/\text{MC}(0)$, under the stimulus of ultra-small magnetic field (~ 1 mT); (b) MC of the bipolar devices under different magnetic fields. Reproduced with permission from Ref. [47]. Copyright (2015), Elsevier Inc

其衍生物), 实现了有机激发铁磁性. 与没有光照时相比, 使用615 nm的20 mW红光照射nw-P3HT/ C_{60} 器件, 可以使样品的最大磁化率提升约3倍(图7), 而在nw-P3HT和 C_{60} 的单体均无法观测到铁磁性, 因此光照引起的电荷转移对该系统的磁性具有重要作用. 具体来说, 给体和受体分子一旦结合, 电子从给体转移到受体, 打破了原来的闭壳层结构, 成为开壳层结构. 同时, 晶体的长程有序提供自旋的长程有序, 晶体整体自旋极化, 表现出室温下的弱铁磁性. 这种有机材料中自旋的自发极化能够在多种电荷转移体系中被观测到^[56,57].

在有机半导体中, 如果光-电相互作用主要影响电子的空间分量, 跃迁过程中自旋守恒, 三重态激子跃迁禁阻, 带间跃迁光激发的产物只有单重态激子. 而一旦光-电相互作用中包含了自旋相关的相互作用, 则TE的产率会有明显上升, 电子处于自旋混合态, 纯态的SE和TE跃迁会演化为EX1和EX2跃迁(图8(a))^[58,59]. 基于此, 我们通过理论建模计算了给体或受体分子内激发态的自旋密度分布(图8(b), (d)), 发现分子内三重态激子EX1呈现局域自旋密度分布, 总的净自旋磁矩为 $1.98\mu_{\text{B}}$, 而

图7 (网络版彩色)光照与暗态下nw-P3HT/C₆₀的M-H曲线. Reproduced with permission from Ref. [53]. Copyright (2011), John Wiley and Sons

Figure 7 (Color online) *M-H* loops of ferromagnetic nw-P3HT/C₆₀ complexes under dark environment and light illumination. Reproduced with permission from Ref. [53]. Copyright (2011), John Wiley and Sons

分子内单重态激子EX2没有自旋. 对于给/受体电荷转移形成的分子间激子, 由于有机材料中的强电子-晶格耦合, EX1或EX2在给体和受体中均呈现出局域自旋 s_1 和 s_2 (图8(c), (e)). 但由于给受体电子-晶格耦合强度的差异, $|s_1| \neq |s_2|$, 无论 s_1 和 s_2 之间铁磁耦合或反铁磁耦合, 都会在D/A体系中引起净磁矩, 这与我们的实验结果是一致的.

3.4 有机手性自旋效应

虽然大部分有机半导体中的自旋-轨道耦合很小, 但是设计具有可观的自旋-轨道耦合强度的有机材料并非不可实现. 当分子中含有硫原子(S)或更大原子序数的原子时, 自旋-轨道耦合对自旋弛豫的影响便不能忽略了. Bandyopadhyay的理论计算结果表明, 自旋-轨道耦合引起的Elliott-Yafet机制对有机自旋弛豫过程具有重要作用. 有机分子的空间结构多样, 并且有丰富的手段调整设计其结构, 使纯有机强自旋-轨道耦合材料的设计具有无限的可能性. 目前, 手性结构引起了人们的广泛关注. 手性是指体系本身与其镜像不能重合的性质, 是一种自然界中广泛存在的基本属性. 根据分子结构, 手性分子通常可以分为中心手性分子、轴手性分子、平面手性分子和螺旋手性分子. 除了分子手性, 有机分子通过分子间弱相互作用形成的纳米结构和超结构等也可以具有手性性质, 典型如生命体中的DNA和蛋白质.

手性材料最初引起人们的关注源自其光学活性, 偏振光通过手性材料时可发生偏转效应(旋光性), 并且手性材料对左旋圆偏振光和右旋圆偏振光具有吸收差异(圆二色性). 近几年, 有机手性材料的自旋效应开始备受关注. 通过研究光电子经过沉积在金衬底上的双链DNA自组装单分子层传输后的自旋, 发现DNA分子可以充当电子自旋极化的选择过滤器, 其自旋极化最高能达到约60%. 这表明手性材料对于不同自旋取向的电子传输能力不同, 被称为手性诱导的自旋选择效应(chiral-induced spin selectivity, CISS), 该效应从分子到超分子层面都已被观测到. Kiran等人^[60]研究了不同长度手性寡肽的手性诱导自旋选择效应(图9(a)), 发现随着手性分子长度的增加, 自旋的选择效应将有所增强. 同时, 通过改变施加在分子上的作用力, 改变手性寡肽的螺距, 发现自旋选择能力随之改变. 这些结果表明, 手性结构对于CISS效应至关重要.

特别地, 手性诱导的轨道效应可以引起手性材料中更多的自旋效应. 我们将手性引入电荷转移磁体nw-P3HT:C₆₀中(图9(b)), 可以观察到光偏振操纵磁化现象^[56,61-63]. 与相同强度的线偏振光相比, 圆偏振光可以导致手性电荷转移磁体中更强的磁化强度(图9(c)). 手性电荷转移磁体中虽然没有重金属掺杂, 但螺旋型结构可以有效增加轨道角动量, 圆偏振光的电场分量可以进一步调节该角动量. 此外, 手性与磁性的另一种交叉效应是磁手征二色性, 磁场平行和反平行于入射光时, 手性分子对光的吸收将可能不同. 这是一种空间对称性和时间反演对称性同时打破的交叉效应, 最初被Rikken和Raupach^[64]在手性铕(Eu)配合物中观察到.

3.5 有机纯自旋流

2013年, Shikoh等人^[65]首次将自旋泵浦技术应用到Ni₈₀Fe₂₀/PBTtT/Pt三明治结构的器件中, 并在金属Pt两端观测到电压信号, 实现了有机半导体材料中纯自旋流的注入和输运. 不同于自旋极化电流, 纯自旋流的输运没有净电荷电流, 因而可以有效降低损耗. 目前为止, 实验上已经在多种有机聚合物、有机小分子及有机反铁磁材料中实现了纯自旋流的注入和输运^[66]. 然而, 关于自旋流在有机层中的输运机制依然不清楚.

目前, 理论解释主要来自Yu^[67]提出的载流子之间的交换耦合机制、跃迁机制、杂质带输运机制等. 有机半导体通常电-声耦合作用较强, 其载流子为局域的极化子, 距离较近的极化子间较容易发生交换耦合, 反

图 8 (网络版彩色)有机电荷转移体系自旋极化机理。(a) 自旋混合前后,光激发电子在HOMO和LUMO之间的跃迁示意图。分子内三重态EX1(b)、单重态EX2(d)激子和分子间三重态EX1(c)、单重态EX2(e)激子的自旋密度分布。Reproduced with permission from Ref. [58]. Copyright (2016), Springer Nature

Figure 8 (Color online) The mechanism of spin polarization in organic charge transfer complexes. (a) Before and after spin mixing, the diagram of electron hopping between HOMO and LUMO. The spin density distributions of the intramolecular triplet (b) and singlet (d) excitons, and intermolecular triplet (c) and singlet excitons (e). Reproduced with permission from Ref. [58]. Copyright (2016), Springer Nature

之则交换耦合不易发生,因此有机半导体中的自旋输运机制与载流子浓度密切相关。我们通过定量计算载流子浓度和交换耦合强度的关系,指出只有当载流子浓度大于某临界值时,极化子间的交换耦合才能实现有效的自旋输运,并通过求解速率方程给出了交换耦合机制下不同有机半导体中的自旋流分布和自旋扩散长度,计算结果与实验吻合较好^[68]。

4 总结与展望

深入研究有机半导体激发态的物理特性对于理解有机器件的功能过程和设计新型器件结构具有重要意义。基于此,我们针对有机半导体激发态的空间局域性和丰富的电荷-自旋关系等特点,并结合有机光伏

效应和有机自旋效应中的关键科学问题,通过实验和理论相结合的手段,对有机半导体及其异质结构中激发态的量子效应和调控进行了多尺度的研究。内容主要包括:有机光伏体系内光激发、界面电荷分离及共振能量转移等量子动力学和场调控研究;有机半导体内自旋注入和输运、有机磁电阻效应、激发铁磁性、有机手性自旋效应及自旋流。这些研究一方面极大丰富了对有机半导体物理现象和规律的认识,另一方面对有机器件的设计和应用产生了积极的推动作用。

作为新一代半导体材料的重要组成部分,有机半导体由于独特的光、电、磁特性及柔性易加工的特点,不仅在功能上对传统无机半导体是重要补充,而且有可能在发光显示、能源利用、柔性传感、量子信息等

图9 (网络版彩色)有机手性材料中的自旋极化。(a)手性诱导自旋选择性示意图。Reproduced with permission from Ref. [60]. Copyright (2017), AIP Publishing. (b)手性nw-P3HT:C₆₀结构示意图。Reproduced with permission from Refs. [61,62]. Copyright (2019), American Chemical Society; Copyright (2020), John Wiley and Sons. (c)圆偏振光增强手性nw-P3HT:C₆₀磁体的磁化。Reproduced with permission from Ref. [61]. Copyright (2019), American Chemical Society

Figure 9 (Color online) Spin polarization in organic chiral materials. (a) Schematic representation of the chirality induced spin selectivity. Reproduced with permission from Ref. [60]. Copyright (2017), AIP Publishing. (b) The diagram of chiral nw-P3HT:C₆₀. Reproduced with permission from Refs. [61,62]. Copyright (2019), American Chemical Society; Copyright (2020), John Wiley and Sons. (c) The enhancement of magnetization of nw-P3HT:C₆₀ by circularly polarized light illumination. Reproduced with permission from Ref. [61]. Copyright (2019), American Chemical Society

方面给我们的生活带来颠覆性变化,如便携、可穿戴电子产品等^[69]。未来研究的核心仍然要建立在有机半导体激发态量子效应和调控的深入认识上,包括光-电、磁-光、磁-电等激发态量子新效应,激发态弛豫及输运的量子相干性,激发态高时-空分辨尺度量

子效应动态演化,分子聚集、手性及外场调控的激发态量子效应,激发态量子效应的协同机制,有机/无机复合光电材料激发态量子效应等。在此基础上,进一步深化物理、化学、材料和信息等多学科领域的交叉研究,必将使该领域得以快速发展和超越。

参考文献

- Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R, et al. Solitons in conducting polymers. *Rev Mod Phys*, 1988, 60: 781–850
- Chiang C K, Fincher C R, Park Y W, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys Rev Lett*, 1977, 39: 1098–1101
- Kakuta H, Hirahara T, Matsuda I, et al. Electronic structures of the highest occupied molecular orbital bands of a pentacene ultrathin film. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 247601
- Johansson Å, Stafström S. Interchain charge transport in disordered π -conjugated chain systems. *Phys Rev B*, 2002, 66: 085208
- Liu X, Gao K, Fu J, et al. Effect of the electric field mode on the dynamic process of a polaron. *Phys Rev B*, 2006, 74: 172301
- Cui Y, Yao H, Zhang J, et al. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency. *Adv Mater*, 2020, 32: 1908205
- Gao K, Xie S, Yin S, et al. A theoretical study on photoexcitations in poly(*p*-phenylene vinylene). *Org Electron*, 2009, 10: 1601–1605
- Gao K, Xie S, Yin S, et al. Study on the internal conversion dynamics following different electron transfer at a donor/acceptor polymer heterointerface. *Org Electron*, 2016, 28: 73–81
- Wang Y D, Di B, Meng Y, et al. The dynamic formation of trions in conjugated polymers. *Org Electron*, 2012, 13: 1178–1184
- Gao K, Liu X, Liu D, et al. Reverse polarization in charged π -conjugated oligomers. *J Chem Phys*, 2005, 123: 234702

- 11 Meng R, Li Y, Gao K, et al. Ultrafast exciton migration and dissociation in π -conjugated polymers driven by local nonuniform electric fields. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 20546–20552
- 12 Sun X, Fu R L, Yonemitsu K, et al. Photoinduced polarization inversion in a polymeric molecule. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 2830–2832
- 13 Gao Y, Zhang S, Pan Y, et al. Hybridization and de-hybridization between the locally-excited (LE) state and the charge-transfer (CT) state: A combined experimental and theoretical study. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 24176–24184
- 14 Nguyen T B, Nakanotani H, Hatakeyama T, et al. The role of reverse intersystem crossing using a TADF-type acceptor molecule on the device stability of exciplex-based organic light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906614
- 15 Ai X, Evans E W, Dong S, et al. Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission. *Nature*, 2018, 563: 536–540
- 16 Fu J Y, Ren J F, Liu X J, et al. Dynamics of charge injection into an open conjugated polymer: A nonadiabatic approach. *Phys Rev B*, 2006, 73: 195401
- 17 Li Y, Gao K, Sun Z, et al. Intrachain polaron motion and geminate combination in donor-acceptor copolymers: Effects of level offset and interfacial coupling. *Phys Rev B*, 2008, 78: 014304
- 18 Zhang M, Qin W, Li Y, et al. Directional and ultrafast migrations of excitons/biexcitons in organic polymers by utilizing a local nonuniform electric field. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 11274–11281
- 19 Ji Y W, Xu L X, Hao X T, et al. Energy loss in organic solar cells: Mechanisms, strategies, and prospects. *Sol RRL*, 2020, 4: 2000130
- 20 Xu W L, Wu B, Zheng F, et al. Homogeneous phase separation in polymer:fullerene bulk heterojunction organic solar cells. *Org Electron*, 2015, 25: 266–274
- 21 Lü C K, Zheng F, Yang X Y, et al. Optimizing the crystallinity and phase separation of PTB7:PC₇₁BM films by modified graphene oxide. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 2572–2581
- 22 Bi P, Hao X. Versatile ternary approach for novel organic solar cells: A review. *Sol RRL*, 2019, 3: 1800263
- 23 Zheng F, Yang X Y, Bi P Q, et al. Poly(3-hexylthiophene) coated graphene oxide for improved performance of bulk heterojunction polymer solar cells. *Org Electron*, 2017, 44: 149–158
- 24 Lü C K, Zheng F, Babu B H, et al. Functionalized graphene oxide enables a high-performance bulk heterojunction organic solar cell with a thick active layer. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 6238–6248
- 25 Yang X, Zheng F, Xu W, et al. Improving the compatibility of donor polymers in efficient ternary organic solar cells via post-additive soaking treatment. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 9: 618–627
- 26 Bi P, Xiao T, Yang X, et al. Regulating the vertical phase distribution by fullerene-derivative in high performance ternary organic solar cells. *Nano Energy*, 2018, 46: 81–90
- 27 Xu W L, Wu B, Zheng F, et al. Förster resonance energy transfer and energy cascade in broadband photodetectors with ternary polymer bulk heterojunction. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 21913–21920
- 28 Bi P Q, Wu B, Zheng F, et al. An obvious improvement in the performance of ternary organic solar cells with “guest” donor present at the “host” donor/acceptor interface. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 23212–23221
- 29 Bi P, Zheng F, Yang X, et al. Dual Förster resonance energy transfer effects in non-fullerene ternary organic solar cells with the third component embedded in the donor and acceptor. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 12120–12130
- 30 Hendry E, Schins J M, Candeias L P, et al. Efficiency of exciton and charge carrier photogeneration in a semiconducting polymer. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 196601
- 31 Virgili T, Marinotto D, Manzoni C, et al. Ultrafast intrachain photoexcitation of polymeric semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 117402
- 32 Gao K, Xie S, Yin S, et al. Biexcitons generation in a polymer by a femtosecond electric pump pulse. *Org Electron*, 2012, 13: 784–788
- 33 Kaake L G, Jasieniak J J, Bakus Ii R C, et al. Photoinduced charge generation in a molecular bulk heterojunction material. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19828–19838
- 34 Zhang M, Lu Q, Qu F, et al. Sub-bandgap photoexcited dynamics at an organic donor/acceptor photovoltaic interface. *Opt Lett*, 2020, 45: 4492–4495
- 35 Zhang M, Li Y, Li C, et al. Charge separation from a “cold” charge-transfer state driven by a nonuniform electric field in polymer-based donor/acceptor heterojunctions. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 20676–20683
- 36 Li C, Li Y, Zhang M, et al. Ultrafast charge separation from a “cold” charge-transfer state driven by nonuniform packing of polymers at donor/acceptor interfaces. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 2746–2754
- 37 Gao T, Lu Q, Li C, et al. Thermally induced exciton diffusion and dissociation in organic semiconductors. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 28527–28532
- 38 Gao T, Lu Q, Qin W, et al. Thermally assisted charge transfer and charge separation in organic donor–acceptor solar cells. *Appl Phys Lett*, 2020, 117: 163301
- 39 Dediu V, Murgia M, Maticcotta F C, et al. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Commun*, 2002, 122:

181–184

- 40 Xiong Z H, Wu D, Valy Vardeny Z, et al. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature*, 2004, 427: 821–824
- 41 Dediu V, Hueso L E, Bergenti I, et al. Room-temperature spintronic effects in Alq₃-based hybrid devices. *Phys Rev B*, 2008, 78: 115203
- 42 Ren J F, Fu J Y, Liu D S, et al. Spin-polarized current in a ferromagnetic/organic system. *J Appl Phys*, 2005, 98: 074503
- 43 Zhang Y, Ren J, Hu G, et al. Effects of polarons and bipolarons on spin polarized transport in an organic device. *Org Electron*, 2008, 9: 687–691
- 44 Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, et al. Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 710–715
- 45 Nguyen T D, Hukic-Markosian G, Wang F, et al. Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices. *Nat Mater*, 2010, 9: 345–352
- 46 Qin W, Yin S, Gao K, et al. Voltage dependence of magnetoconductance in organic semiconductor devices. *Appl Phys Express*, 2013, 6: 021603
- 47 Qin W, Xie S. The role of triplet bipolarons in organic magnetoconductance. *Org Electron*, 2015, 17: 281–284
- 48 Korshak I V, Medvedeva T V, Ovchinnikov A A, et al. Organic polymer ferromagnet. *Nature*, 1987, 326: 370–372
- 49 Giovannetti G, Kumar S, Stroppa A, et al. Multiferroicity in TTF-CA organic molecular crystals predicted through *ab initio* calculations. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 266401
- 50 Kagawa F, Horiuchi S, Tokunaga M, et al. Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet. *Nat Phys*, 2010, 6: 169–172
- 51 Allemand P M, Khemani K C, Koch A, et al. Organic molecular soft ferromagnetism in a fullerene C₆₀. *Science*, 1991, 253: 301–302
- 52 Lappas A, Prassides K, Vavakis K, et al. Spontaneous magnetic ordering in the fullerene charge-transfer salt (TDAE)C₆₀. *Science*, 1995, 267: 1799–1802
- 53 Ren S, Wuttig M. Organic exciton multiferroics. *Adv Mater*, 2012, 24: 724–727
- 54 Qin W, Gong M, Chen X, et al. Multiferroicity of carbon-based charge-transfer magnets. *Adv Mater*, 2015, 27: 734–739
- 55 Qin W, Chen X, Li H, et al. Room temperature multiferroicity of charge transfer crystals. *ACS Nano*, 2015, 9: 9373–9379
- 56 Wei M, Song K, Yang Y, et al. Organic multiferroic magnetoelastic complexes. *Adv Mater*, 2020, 32: 2003293
- 57 Wei M, Fan Y, Qin W. Progress of organic magnetic materials. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 977501
- 58 Han S, Yang L, Gao K, et al. Spin polarization of excitons in organic multiferroic composites. *Sci Rep*, 2016, 6: 28656
- 59 Yang L, Han S, Ma X, et al. Ferromagnetic mechanism in organic photovoltaic cells with closed-shell structures. *Sci Rep*, 2017, 7: 8384
- 60 Kiran V, Cohen S R, Naaman R. Structure dependent spin selectivity in electron transport through oligopeptides. *J Chem Phys*, 2017, 146: 092302
- 61 Wang Z, Gao M, Wei M, et al. Organic chiral charge transfer magnets. *ACS Nano*, 2019, 13: 4705–4711
- 62 Gao M, Wang Z, Qin W. Polarized light-manipulated magnetization of organic chiral magnets. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1900578
- 63 Gao M, Wang Z, Zhang X, et al. Spin–photon coupling in organic chiral crystals. *Nano Lett*, 2019, 19: 9008–9012
- 64 Rikken G L J A, Raupach E. Observation of magneto-chiral dichroism. *Nature*, 1997, 390: 493–494
- 65 Shikoh E, Ando K, Kubo K, et al. Spin-pump-induced spin transport in p-type Si at room temperature. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 127201
- 66 Naka M, Hayami S, Kusunose H, et al. Spin current generation in organic antiferromagnets. *Nat Commun*, 2019, 10: 4305
- 67 Yu Z G. Spin Hall effect in disordered organic solids. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 026601
- 68 Lu Q, Yin S, Gao T, et al. Spin transport based on exchange coupling in doped organic polymers. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 1087–1092
- 69 Cai Y C, Huang W, Dong X C. Wearable and flexible electronic strain sensor (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 635–649 [蔡依晨, 黄维, 董晓臣. 可穿戴式柔性电子应变传感器. 科学通报, 2017, 62: 635–649]

Summary for “有机半导体激发态的量子调控”

Excited state quantum modulations in organic semiconductors

Kun Gao, Wei Qin, Xiaotao Hao* & Shijie Xie*

State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China

* Corresponding authors, E-mail: haotxt@sdu.edu.cn; xsj@sdu.edu.cn

Organic semiconductors are formed by coupling organic molecules with π -conjugated structure through van der Waals interactions. Different from traditional inorganic semiconductors, such as silicon, the core element of organic semiconductors is carbon atom. Generally, in a π -conjugated organic molecule, carbon atoms are polymerized by sp or sp^2 hybridization, forming small molecules or polymers due to the molecular size. Taking the polymer *cis*-polyacetylene as an example, each carbon atom has three $2sp^2$ hybrid orbitals in a plane and one $2p_z$ orbital orthogonal to this plane. The $2sp^2$ orbitals give rise to three σ -bonds, two of which are formed with neighboring carbons and one with a hydrogen. The electron in the $2p_z$ orbital of one carbon atom will be paired with the electron in the neighboring carbon's $2p_z$ orbital, such that this electron can be delocalized along the chain, denoted as π -electron. For such an organic molecule, according to the Peierls instability, it will be dimerized and form a single-double bond alternation lattice structure, behaving in a semiconductor character. Through doping, the conductivity of organic molecules can be greatly improved and become good conductors. This is the reason why the functional properties of organic molecules first attracted great attention in the 1970s, by which, Heeger, MacDiarmid and Shirakawa won the 2000 Nobel Prize in Chemistry. When organic molecules form solids, the packing of molecules will ultimately determine their functional properties and applications, such as organic polymer films and organic small molecule crystals.

Over the past few decades, due to the flexibility and ease of processing, organic semiconductors have become very promising materials in functional devices, such as field-effect transistors, light-emitting diodes, solar cells, as well as organic spin valves. In general, the functional processes of these organic devices are closely related to the quantum dynamics of the formed excited states, including soliton, polaron, bipolaron, exciton, biexciton, charge transfer state, and trion, etc. These excited states are spatially localized due to the self-trapping effect of organic molecules, which arises from their strong electron-lattice interactions. Especially, these excited states behave in abundant and unusual charge-spin relations. For these reasons, the functional processes in organic devices are usually more unique and complex compared with conventional inorganic devices. To date, although many kinds of organic functional devices have been successfully developed, there are still many unsolved questions in their functional mechanisms. The excited state research is the key to solve these questions, and thus the core of organic semiconductor physics and device research. In view of this, through the combination of theoretical and experimental methods, we studied the quantum effects and modulation mechanisms of different excited states in organic semiconductors and their hetero structures. The main contents included are as follows: Quantum dynamics and field modulations for the photoexcitation, interfacial charge separation, and resonance energy transfer in organic photovoltaic systems; spin injection and transport in organic semiconductors, organic magnetoresistance effect, excited ferromagnetism, spin current and organic chiral spin effects. On the one hand, these studies greatly enrich the understanding for the physical phenomena and mechanisms in organic semiconductors; on the other hand, they should greatly promote the designs and applications of organic functional devices.

organic semiconductors, excited states, optoelectronic devices, spin effect, multifield modulation, chiral structure

doi: [10.1360/TB-2020-1545](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1545)